

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

TW 247915	A		D01F-006/04	
FI 9505106	A		D01F-000/00	
EP 696329	A1 E			Based on patent WO 9425647
				Designated States (Regional): BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE
JP 8509530	W	34	D01F-006/30	Based on patent WO 9425647
EP 696329	B1 E	18		Based on patent WO 9425647
				Designated States (Regional): BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE
DE 69409231	E			Based on patent EP 696329
				Based on patent WO 9425647
ES 2114191	T3			Based on patent EP 696329
US 6140442	A		C08F-010/02	CIP of application US 91776130
				CIP of application US 92939281
				Cont of application US 9353583
				Cont of application US 94339610
				CIP of patent US 5272236
				CIP of patent US 5278272
MX 202906	B		D01F-006/00	
JP 3287571	B2	15	D01F-006/04	Previous Publ. patent JP 8509530
				Based on patent WO 9425647
US 6436534	B1		D02G-003/32	CIP of application US 91776130
				CIP of application US 92939281
				Cont of application US 9353583
				Div ex application US 94339610
				Cont of application US 95451870
				Div ex application US 96688416
				CIP of patent US 5272236
				CIP of patent US 5278272
FI 109426	B1		D01F-006/30	Previous Publ. patent FI 9505106
US 6448355	B1		C08F-010/02	CIP of application US 91776130
				CIP of application US 92939281
				Cont of application US 9353583
				Cont of application US 94339610
				Cont of application US 95451870
				CIP of patent US 5272236
				CIP of patent US 5278272
CA 2161532	C E		D01F-006/30	Based on patent WO 9425647

Abstract (Basic): WO 9425647 A

An elastic fibre having a percent recovery of at least 50% consists essentially of at least one homogeneously branched substantially linear ethylene polymer having (a) a melt flow ratio I10/I2 at least 5/63, (b) a molecular wt. distribution Mw/Mn as equation (1) Mw/Mn at most (I10/I2)-4.63, (c) an initial shear rate at onset of surface melt fracture of at least 50% greater than the critical shear rate at the onset of surface melt fracture of a linear ethylene polymer having the same I2 and Mw/Mn and (d) a density of less than 0.90 g/cm³. Also claimed is an elastic fabric and a fabricated article comprising the elastic fabric.

The fibres and fabrics can be used to produce highly elastic structures such as disposable diapers.

ADVANTAGE - The materials can be produced as conventional polypropylene or polyethylene fibre or fabric processes. Recycle compatibility occurs between elastic and non-elastic components. The fibres have at least 50% recovery at 100% strain.

Dwg.0/0

Preparation of elastic fibres from ethylene and 1-octene copolymers with density less than 0.9 g/cm³ - which have low permanent set or more resiliency than other copolymers with higher densities.

Patent Assignee: DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC (DOWC); DOW CHEM CO (DOWC)

Inventor: KNICKERBOCKER E N; KNIGHT G W; MAUGANS R A

Number of Countries: 023 Number of Patents: 015

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9425647	A1	19941110	WO 94US3748	A	19940406	199444 B
TW 247915	A	19950521	TW 94103742	A	19940426	199531
FI 9505106	A	19951026	WO 94US3748	A	19940406	199603
			FI 955106	A	19951026	
EP 696329	A1	19960214	EP 94914047	A	19940406	199611
			WO 94US3748	A	19940406	
JP 8509530	W	19961008	JP 94524278	A	19940406	199705
			WO 94US3748	A	19940406	
EP 696329	B1	19980325	EP 94914047	A	19940406	199816
			WO 94US3748	A	19940406	
DE 69409231	E	19980430	DE 94609231	A	19940406	199823
			EP 94914047	A	19940406	
			WO 94US3748	A	19940406	
ES 2114191	T3	19980516	EP 94914047	A	19940406	199826
US 6140442	A	20001031	US 91776130	A	19911015	200057
			US 92939281	A	19920902	
			US 9353583	A	19930427	
			US 94339610	A	19941115	
			US 96730530	A	19961011	
MX 202906	B	20010705	MX 943041	A	19940426	200238
JP 3287571	B2	20020604	JP 94524278	A	19940406	200240
			WO 94US3748	A	19940406	
US 6436534	B1	20020820	US 91776130	A	19911015	200257
			US 92939281	A	19920902	
			US 9353583	A	19930427	
			US 94339610	A	19941115	
			US 95451870	A	19950526	
			US 96688416	A	19960730	
			US 2001906440	A	20010716	
FI 109426	B1	20020731	WO 94US3748	A	19940406	200258
			FI 955106	A	19951026	
US 6448355	B1	20020910	US 91776130	A	19911015	200263
			US 92939281	A	19920902	
			US 9353583	A	19930427	
			US 94339610	A	19941115	
			US 95451870	A	19950526	
			US 96688416	A	19960730	
CA 2161532	C	20040921	CA 2161532	A	19940406	200463
			WO 94US3748	A	19940406	

Priority Applications (No Type Date): US 9353583 A 19930427; US 91776130 A 19911015; US 92939281 A 19920902; US 94339610 A 19941115; US 96730530 A 19961011; US 95451870 A 19950526; US 96688416 A 19960730; US 2001906440 A 20010716

Cited Patents: 01Jnl.Ref; JP 3082816; US 5278272; WO 9308221

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 9425647 A1 33 D01F-006/30

Designated States (National): CA FI JP

Abstract (Equivalent): EP 696329 B

An elastic fibre having a percent recovery of at least 50% consists essentially of at least one homogeneously branched substantially linear ethylene polymer having (a) a melt flow ratio I_{10}/I_2 at least 5/63, (b) a molecular wt. distribution M_w/M_n as equation (1) M_w/M_n at most $(I_{10}/I_2)-4.63$, (c) an initial shear rate at onset of surface melt fracture of at least 50% greater than the critical shear rate at the onset of surface melt fracture of a linear ethylene polymer having the same I_2 and M_w/M_n and (d) a density of less than 0.90 g/cm³. Also claimed is an elastic fabric and a fabricated article comprising the elastic fabric.

The fibres and fabrics can be used to produce highly elastic structures such as disposable diapers.

ADVANTAGE - The materials can be produced as conventional polypropylene or polyethylene fibre or fabric processes. Recycle compatibility occurs between elastic and non-elastic components. The fibres have at least 50% recovery at 100% strain.

Dwg.0/2

Title Terms: PREPARATION; ELASTIC; FIBRE; ETHYLENE; OCTENE; COPOLYMER; DENSITY; LESS; CM; LOW; PERMANENT; SET; MORE; RESILIENT; COPOLYMER; HIGH; DENSITY

Derwent Class: A17; A96; D22; F01

International Patent Class (Main): C08F-010/02; D01F-000/00; D01F-006/00; D01F-006/04; D01F-006/30; D02G-003/32

International Patent Class (Additional): D01F-006/46

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-G; A04-G06; A12-S05D; A12-V03A; F01-D05; F04-C01

Plasdoc Codes (KS): 0226 0234 0241 0292 2401 2471 2526 2562 2586 2618 2620 2623 2646 2819 3151 3287

Polymer Fragment Codes (PF):

001 017 02& 034 041 046 047 054 27& 30& 34& 421 437 481 512 514 551 557 559 56& 560 562 575 58& 581 583 589 590 645 664 726

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 017; H0022 H0011; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82; G0033-R G0022 D01 D02 D51 D53 D12 D10 D58 D83 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 D94; S9999 S1150 S1070; S9999 S1161-R S1070; P1150

002 017; H0022 H0011; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82; R00936 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D88; S9999 S1150 S1070; S9999 S1161-R S1070; P1150

003 017; ND04; B9999 B4842 B4831 B4740; B9999 B5107-R B4977 B4740; B9999 B3601 B3554; B9999 B4024 B3963 B3930 B3838 B3747; N9999 N6906; N9999 N6962-R; Q9999 Q8004 Q7987; B9999 B3872 B3838 B3747

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-509530

(43) 公表日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I
D 0 1 F 6/30		7633-3B	D 0 1 F 6/30
6/46		7633-3B	6/46
			Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願平6-524278	(71) 出願人	ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー アメリカ合衆国ミシガン州48640ミドランド・アボットロード・ダウセンター2030
(86) (22) 出願日	平成6年(1994)4月6日	(72) 発明者	ナイト, ジョージ・ダブリュー アメリカ合衆国テキサス州77566レイクジヤクソン・ノースロード1618
(85) 翻訳文提出日	平成7年(1995)10月24日	(72) 発明者	モーガンス, レックスフオード・エイ アメリカ合衆国テキサス州77566レイクジヤクソン・ハツクルベリー211
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 4 / 0 3 7 4 8	(72) 発明者	ニツカーボツカー, エドワード・エヌ アメリカ合衆国テキサス州77566レイクジヤクソン・アパートメント1207・ハイウェイ332 905
(87) 国際公開番号	W O 9 4 / 2 5 6 4 7	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉
(87) 国際公開日	平成6年(1994)11月10日		
(31) 優先権主張番号	0 8 / 0 5 3 , 5 8 3		
(32) 優先日	1993年4月27日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CA, FI, JP		

(54) 【発明の名称】 弾性繊維、生地およびそれらから製造される製品

(57) 【要約】

均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類から作られる弾性繊維および生地を開示し、これらは、通常のポリプロピレンもしくはポリエチレンの繊維もしくは生地を製造する方法で製造可能である。これらを用いて、再利用で弾性成分と非弾性成分とが相溶性を示し得る高弾性構造物を製造することができる。この新規な繊維は100%歪みで少なくとも50%の回復率を示す。この繊維および生地は製造品およびそれらの構成要素（例えば使い捨て可能おむつなど）の製造で特に有用である。

【特許請求の範囲】

1. 少なくとも50%の回復率を示す弾性繊維であって、

a) メルトフロー比 I_{10}/I_2 が ≥ 5.63 であり、

b) 方程式：

$$M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$$

で定義される分子量分布 M_w/M_n を有し、

c) 表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度が、ほぼ同じ I_2 と M_w/M_n を有する線状エチレンポリマーの表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度より、少なくとも50%大きく、かつ

d) 密度が 0.90 g/cm^3 以下である、

少なくとも1種の均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマーから本質的に成るとして特徴づけられる弾性繊維。

2. 該均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類の M_w/M_n が3.5以下である請求の範囲第1項の弾性繊維。

3. 該均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類の M_w/M_n が1.5から2.5である請求の範囲第1項の弾性繊維。

4. 該エチレンポリマーの I_{10}/I_2 が少なくとも6である請求の範囲第3項の弾性繊維。

5. 該エチレンポリマーがエチレンと少なくとも1種の C_3-C_{20} α -オレフィンとのインターポリマーである請求の範囲第1項の弾性繊維。

6. 該エチレンポリマーがエチレンと C_3-C_{20} α -オレフィンとのコポリマーである請求の範囲第1項の弾性繊維。

7. 該エチレンポリマーがエチレンと1-オクテンとのコポリマーである請求の範囲第6項の弾性繊維。

8. 該密度が 0.85 から 0.89 g/cm^3 である請求の範囲第7項の弾性繊維。

9. 少なくとも50%の回復率を示す弾性繊維を含む弾性生地であって、該弾性繊維が、

a) メルトフロー比 I_{10}/I_2 が ≥ 5.63 であり、

b) 方程式：

$$M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$$

で定義される分子量分布 M_w/M_n を有し、

c) 表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度が、ほぼ同じ I_2 と M_w/M_n を有する線状エチレンポリマーの表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度より、少なくとも50%大きく、かつ

d) 密度が 0.90 g/cm^3 以下である、

少なくとも1種の均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマーから本質的に成るとして特徴づけられる弾性生地。

10. 少なくとも50%の回復率を示す弾性繊維を含んでいる弾性生地を含む製造品であって、該弾性繊維が、

a) メルトフロー比 I_{10}/I_2 が ≥ 5.63 であり、

b) 方程式：

$$M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$$

で定義される分子量分布 M_w/M_n を有し、

c) 表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断

速度が、ほぼ同じ I_2 と M_w/M_n を有する線状エチレンポリマーの表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度より、少なくとも50%大きく、かつ

d) 密度が 0.90 g/cm^3 以下である、

少なくとも1種の均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマーから本質的に成るとして特徴づけられる製造品。

【発明の詳細な説明】

弾性繊維、生地およびそれらから製造される製品

本発明は弾性を示す繊維、生地およびそれらから製造される製品（例えば使い捨て可能失禁用衣服またはおむつなど）に関する。この繊維および生地は、特定の特性を示す均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマーを少なくとも1種含んでいる。

繊維は典型的にそれが有する直径に従って分類分けされる。モノフィラメント繊維は、個々の繊維直径が1フィラメント当たり約15デニール以上、通常約30デニール以上であるとして一般に定義される。小デニール（fine denier）の繊維は、一般に、1フィラメント当たり約15デニール未満の直径を有する繊維に適用される。マイクロデニールの繊維は、一般に、直径が100ミクロン未満の繊維として定義される。繊維はまたそれを製造する方法でも分類分け可能であり、例えばモノフィラメント、連続巻き微細フィラメント（continuous wound fine filament）、ステープルもしくはショートカット繊維、スパンボンド（spun bond）およびメルトブローン（melt blown）繊維などとして分類分けされ得る。

多様な繊維および生地が熱可塑性、例えばポリプロピレン、典型的には高压重合方法で製造される高分枝低密度ポリエチレン（LDPE）、線状の不均一分枝ポリエチレン（例えばチーグラ（Ziegler）触媒を用いて製造される線状の低密度ポリエチレンなど）、ポリプロピレンと線状の不均一分枝ポリエチレンとのブレンド物、線状の不均一分枝ポリエチレンとエチレン／ビニルアルコールコポリマー類とのブレンド物などから製造されてきた。

繊維に押出し可能なことが知られている多様なポリマー類の中で、高分枝LDPEを小デニールの繊維に溶融紡糸することは成功裏には行われなかった。米国特許第4,076,698号（Anderson他）に記述されているように、線状の不均一分枝ポリエチレンはモノフィラメントに加工された。また、米国特許第4,644,045号（Fowells）、米国特許第4,830,907号（Sawyer他）、米国特許第4,909,975号（Sawyer他）お

よび米国特許第4, 578, 414号 (Sawyer 他) に記述されているように、線状の不均一分枝ポリエチレンを小デニールの繊維に加工することは成功裏に行われた。また、米国特許第4, 842, 922号 (Krupp 他)、米国特許第4, 990, 204号 (Krupp 他) および米国特許第5, 112, 686号 (Krupp 他) に記述されているように、上記不均一分枝ポリエチレンのブレンド物を小デニールの繊維および生地加工することも成功裏に行われた。また、米国特許第5, 068, 141号 (Kubo 他) には指定融解熱を有する特定の不均一分枝LLDPEの連続熱結合フィラメントから不織生地を製造することが開示されている。

しかしながら、そのような種類の飽和オレフィン系ポリマー類から作られた繊維は全部、添加剤またはエラストマー類を組み込むことなしには「弾性」(この用語に関しては以下に定義する)を示さず、従って弾性用途でそれらを用いることは制限されている。ポリマーを溶融紡糸する前にそのポリマーの中に添加剤を組み込むことによって上記問題を軽減しようとする1つの試みが米国特許第4, 663, 220号 (Wisneski 他) の中に開示されている。Wisneski 他は、少なくとも約10%量のブロックコポリマーとポリオレフィンで出来ている繊

維状エラストマーのウェブを開示している。その生じるウェブはエラストマー的特性を示すと述べられている。

米国特許第4, 425, 393号 (Benedyk) には、2, 000から10, 000 psi (13.8 MPaから68.9 MPa) の弾性係数を示すポリマー材料から作られるモノフィラメント繊維が開示されている。そのポリマー材料には可塑化ポリ塩化ビニル (PVC)、低密度ポリエチレン (LDPE)、熱可塑性ゴム、エチレン-アクリル酸エチル、エチレン-ブチレンコポリマー、ポリブチレンおよびそのコポリマー類、エチレン-プロピレンコポリマー類、塩化ポリプロピレン、塩化ポリブチレンまたはそれらの混合物が含まれる。

少なくとも1種のエラストマー [即ちイソオレフィンと共役ポリオレフィンのコポリマー類 (例えばイソブチレンとイソプレンのコポリマー類など)] と少な

くとも1種の熱可塑性から成るブレンド物から製造される弾性繊維およびウェブが米国特許第4,874,447号(Hazeltan他)に開示されている。

米国特許第4,657,802号(Morman)には複合体である弾性を示す不織ウェブおよびそれらの製造方法が開示されている。この弾性を示す繊維の不織ウェブを生じさせるに有効な弾性材料にはポリエステルエラストマー材料、ポリウレタンエラストマー材料およびポリアミドエラストマー材料が含まれる。

米国特許第4,833,012号(Makimura他)には、弾性繊維と、収縮性を示さない非弾性繊維と、収縮性を示す弾性繊維とを三次元的に絡み合わせることで作られる絡み合った不織生地が開示されている。その弾性繊維はポリマージオール類、ポリウレタン類、ポリエス

テルエラストマー類、ポリアミドエラストマー類および合成ゴムから作られている。

複合体であるエラストマー状ポリエーテルブロックアミドの不織ウェブが米国特許第4,820,572号(Killian他)に開示されている。そのウェブはメルトブローン方法で作られており、そしてその弾性繊維はポリエーテルブロックアミドコポリマーから作られている。

別のエラストマー繊維のウェブが米国特許第4,803,117号(Daponte)に開示されている。Daponteは、ビニルエステルモノマー類、不飽和脂肪族モノカルボン酸および上記モノカルボン酸のアルキルエステルを含む群から選択される少なくとも1種のビニルモノマーとエチレンとのコポリマー類から製造されるエラストマー繊維またはマイクロ繊維からそのウェブを製造することを開示している。そのビニルモノマーの量はそのメルトブローン繊維に弾性を与えるに「充分」とであると述べられている。エチレン/ビニルコポリマー類と他のポリマー類(例えばポリプロピレンまたは線状の低密度ポリエチレンなど)のブレンド物もその繊維ウェブを生じると述べられている。

弾性を示す構成要素を使用することで失禁用衣服などの如き製造品もまた利益を得る。例えば、米国特許第4,940,464号(Van Gompel他)、米国特許第4,938,757号(Van Gompel他)および米国特許

第4, 938, 753号 (Van Gompel 他) には、弾性を示すひだ付き手段と伸縮性を示すサイドパネルが備わっている使い捨て可能衣服が開示されている。そのひだ付き手段および伸縮性を示すサイドパネルはブロックもしくはグラフトコポリマー類 (例えばブタジエン、イソプレン、スチレン、エチレン-アクリル酸

メチル、エチレン-アクリル酸ビニル、エチレン-アクリル酸エチルまたはそれらのブレンド物など) のメルトブローン加工品またはフィルムから作られている。

オレフィン系ポリマー類から弾性繊維および生地を製造する以前の試みはポリマー用添加剤に焦点が当てられていたが、このような解決法は潜在的に有害であり、この有害さには、その添加剤でコストが高くなることと、それが相溶性を示さない結果として紡糸性能が標準以下になってしまうことが含まれる。

我々は、弾性を示すようにするための添加剤を必要としない新規な弾性繊維および生地を見い出した。これらの新規な繊維および生地は、通常の合成繊維または生地工程 (例えば連続巻きフィラメント、スパンボンドおよびメルトブローンなど) で製造できると共に、これらを用いると、再利用で弾性成分と非弾性成分とが相溶性を示し得る高弾性構造物を製造することができる。新規な、弾性を示す均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類を用いて本繊維および生地を製造する。この均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類は、不均一に分枝している線状低密度ポリエチレンに類似した繊維および生地工程で加工することができ、このことは、通常の装置を用いてこの新規な弾性繊維および生地を製造することができることを意味している。

この新規な弾性繊維が示す永久歪みは50%またはそれ以下である、即ち別の様式で表すと、この新規な弾性繊維は少なくとも50%の回復率を示す。このような特性は、不均一に分枝している線状低密度ポリエチレンから製造される繊維 (この場合の永久歪み率は、図2に示すように、一般に50%以上であり、実質的に密度とは無関係であると思われ

る) が示す応答とは驚くべきほど異なっている。

少なくとも50%の回復率を示すこの新規な弾性繊維は、

a) メルトフロー比 I_{10}/I_2 が ≥ 5.63 であり、

b) 方程式：

$$M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$$

で定義される分子量分布 M_w/M_n を有し、

c) 表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度が、ほぼ同じ I_2 と M_w/M_n を有する線状エチレンポリマーの表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度より、少なくとも50%大きく、かつ

d) 密度が 0.90 g/cm^3 以下である、

少なくとも1種の均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマーから本質的に成るとして特徴づけられる。

図の簡単な説明

図1は、本発明の弾性を示す実質的に線状であるエチレンポリマー類から作られる繊維の場合の永久歪み率をこのポリマーの密度に対してグラフで示している。

図2は、 0.91 g/cm^3 以上の密度を有する実質的に線状であるエチレンポリマー類から作られる繊維および不均一に分枝している線状ポリエチレン類から作られる繊維の場合の永久歪み率をグラフで示している。

発明の詳細な説明

本発明の繊維および生地製造で用いる均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類は、エチレンと少なくとも1種の C_3-

C_{20} α -オレフィンとのインターポリマー類であってもよい。本明細書で用いる言葉「インターポリマー」はこのポリマーがコポリマー、ターポリマーなどであってもよいことを示す。この均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類の製造で有効に共重合するモノマー類には、 C_3-C_{20} α -オレフィン類、特に1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンおよび1-オクテンが含まれる。特に好適なモノマー類には1-ペンテン、1-ヘキセンおよ

び1-オクテンが含まれる。エチレンと C_3-C_{20} α -オレフィンとのコポリマー類が特に好適である。

本発明の繊維および生地 of 製造で使用する実質的に線状であるエチレンポリマー類はまたエチレンのホモポリマー類であってもよい。

この言葉「実質的に線状である」は、このポリマーのバックボーンが炭素1000個当たり0.01個の長鎖分枝から炭素1000個当たり3個の長鎖分枝、より好適には炭素1000個当たり0.01個の長鎖分枝から炭素1000個当たり1個の長鎖分枝、特別には炭素1000個当たり0.05個の長鎖分枝から炭素1000個当たり1個の長鎖分枝で置換されていることを意味する。

本明細書では、少なくとも約6個の炭素から成る鎖長として長鎖分枝を定義し、6個よりも長い鎖長は、 ^{13}C 核磁気共鳴分光法を用いたのでは区別不可能である。この長鎖分枝は、そのポリマーバックボーンの長さとはほぼ同じ長さを有している可能性がある。

^{13}C 核磁気共鳴 (NMR) 分光法を用いて長鎖分枝を測定し、そしてRandallの方法 (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2 & 3), 285-297頁) を用いてその定量を行

う。

この均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類は、

a) メルトフロー比 I_{10}/I_2 が ≥ 5.63 であり、

b) 方程式:

$$M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$$

で定義される分子量分布 M_w/M_n を有し、かつ

c) グロスメルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断応力が 4×10^6 ダイン/cm² 以上である、

として特徴づけられる。

この均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類はまた、

a) メルトフロー比 I_{10}/I_2 が ≥ 5.63 であり、

b) 方程式:

$$M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$$

で定義される分子量分布 M_w/M_n を有し、かつ

c) 表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度が、ほぼ同じ I_2 と M_w/M_n を有する均一もしくは不均一に分枝している線状エチレンポリマーの表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度より、少なくとも50%大きい、
として特徴づけられ得る。

この弾性繊維の製造で用いる新規な均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類は均一に分枝している線状エチレンポリマー類から容易に区別される。この言葉「均一に分枝している線状エチレンポリマー」は、このポリマーが長鎖分枝を持たないことを意味する。即

ち、その線状エチレンポリマーは、チーグラウ重合方法（例えば米国特許第4,076,698号（Anderson他））を用いて製造される伝統的な不均一に分枝している線状低密度ポリエチレンポリマー類もしくは線状高密度ポリエチレンポリマー類または均一に分枝している線状ポリマー類（例えば米国特許第3,645,992号（Elston））などのように、長鎖分枝を有していない。この言葉「線状エチレンポリマー類」は、長鎖分枝を多数有していることが本分野の技術者に知られている高圧分枝ポリエチレン、エチレン/酢酸ビニルコポリマー類またはエチレン/ビニルアルコールコポリマー類に適用されない。

この弾性繊維の成形で用いる均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類は均一な分枝分布を示す。この言葉「均一な分枝分布」および「均一に分枝している」は、一定の分子内にそのモノマーがランダムに分布しておりそしてこのコポリマーの分子が本質的に全部同じエチレン/モノマー比を示すことを意味する。この分枝分布の均一性は多様な方法で測定可能であり、この測定法には、短鎖分枝分布指数（SCBDI）（Short Chain Branch Distribution Index）または組成分布分枝指数（CDBI）（composition Distribution Branch Index）を測定する方法が含まれる。SCBDIまたはCDBIは、全コ

モノマーモル含有量中央値の50%以内に入るコモノマー含有量を有するポリマー分子の重量%として定義される。ポリマーのCDBIは、本技術分野で知られている技術で得られるデータ、例えばWild他著「Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed」、20巻、441頁(1982)または米国

特許第4,798,081号の中に記述されている如き、例えば昇温溶出分離法(temperature rising elution fractionation)(本明細書では「TREF」と省略する)などから容易に計算される。本発明で用いる均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類の場合のSCBDIまたはCDBIは、好適には30パーセント以上、特に50パーセント以上である。

本発明の弾性繊維の製造で用いる均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類は、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した時、単一の溶融ピークを示し、これは、不均一に分枝しているポリマー類の分枝分布が広いことが原因で溶融ピークを2つ以上有する不均一に分枝布している線状エチレンポリマー類とは対照的である。

この弾性繊維および生地の成形で用いる均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類が示すユニークな特徴は、非常に予想外な流れ特性であり、このポリマーが示す I_{10}/I_2 値は、このポリマーが示す多分散指数(即ち M_w/M_n)から本質的に独立している。このことは、通常の均一に分枝している線状ポリエチレン樹脂および不均一に分枝している線状ポリエチレン樹脂の場合その I_{10}/I_2 値を高くするにはその多分散指数もまた高くする必要があるような流動特性を示すこととは対照的である。この新規な均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類はまた良好な加工性を示すと共に、高せん断濾過を用いた時でも紡糸口金パックを通る時の圧力降下が小さい。

本発明の弾性繊維の製造で用いる均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類の密度をASTM D-792に従って測定し、この密度は一般に 0.90 g/cm^3 以下、好適には 0.85 g/cm^3

から 0.90 g/cm^3 、より好適には 0.85 g/cm^3 から 0.89 g/cm^3 、特に 0.85 g/cm^3 から 0.88 g/cm^3 である。

便利には、ASTM D-1238、条件 $190^\circ\text{C}/2.16 \text{ kg}$ (以前は「条件 (E)」) としてそしてまた I_2 として知られていた) に従うメルトインデックス測定値を用いて、本発明の弾性繊維の製造で用いる均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類の分子量を示す。メルトインデックスはポリマーの分子量に反比例する。従って、分子量が高くなればなるほどメルトインデックスが低くなるが、この関係は直線的でない。本明細書で用いる弾性繊維の製造で使用する均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類の場合のメルトインデックスは、モノフィラメント (一般に 15 デニール/フィラメント以上の繊維) の場合一般に $0.01 \text{ g}/10 \text{ 分}$ ($\text{g}/10 \text{ 分}$) から $1000 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 、好適には $0.1 \text{ g}/10 \text{ 分}$ から $5 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であり、そして小デニールの繊維 (直径が一般に 15 デニール/フィラメントに等しいか或はそれ以下である繊維) の場合好適には $5 \text{ g}/10 \text{ 分}$ から $250 \text{ g}/10 \text{ 分}$ である。

便利には、ASTM D-1238、条件 $190^\circ\text{C}/10 \text{ kg}$ (以前は「条件 (N)」) としてそしてまた I_{10} として知られていた) に従うメルトインデックス測定値を用いて、この弾性繊維の製造で用いる均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類の分子量を特徴づけるに有効な別の測定値を示す。上記2つのメルトインデックス項の比率がメルトフロー比であり、これを I_{10}/I_2 として表示する。本発明の均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類の場合、この I_{10}/I_2 比は、長鎖分枝の度合を表す、即ちこの I_{10}/I_2 比が高

ければ高いほど、このポリマー内の長鎖分枝数が多くなる。この均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類が示す I_{10}/I_2 比は、一般に少なくとも 5.63 、好適には少なくとも 6 、より好適には少なくとも 7 、特に少なくとも 8 である。この均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類の場合の I_{10}/I_2 比の上限は一般に 50 またはそれ以下、好適には 30 また

はそれ以下、特に20またはそれ以下である。

この弾性繊維の製造で用いる均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類にはまた、本出願者らが見い出した向上した繊維および生地特性を妨害しない度合で、添加剤、例えば抗酸化剤 [例えばヒンダードフェノール系 (例えばCiba-Geigy Corp. が製造しているIrganox (商標) 1010など)、ホスファイト類 (例えばCiba-Geigy Corp. が製造しているIrgafos (商標) 168など)、粘着 (cling) 添加剤 (例えばポリイソブチレン (PIB) など)、抗ブロック添加剤および顔料なども含めることができる。

分子量分布測定

140℃のシステム温度で運転される混合多孔度カラム (Polymer Laboratories 10³、10⁴、10⁵および10⁶) が3本備わっているWaters 150C高温クロマトグラフィー装置を用いたゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により、このインターポリマー類が示す分子量分布 (M_w/M_n) を分析する。その溶媒は1, 2, 4-トリクロロベンゼンであり、これを用い、サンプルが0.3重量%入っている溶液を注入用として調製する。流量を1.0ミリリットル

ル/分にし、そしてその注入サイズを200マイクロリットルにする。

溶離体積と協力させて、狭い分子量分布のポリスチレン標準 (Polymer Laboratories製) を用いることで、分子量測定値を引き出す。下記の方程式:

$$M_{\text{ポリエチレン}} = a * (M_{\text{ポリスチレン}})^b$$

を引き出すに適切な、ポリエチレンとポリスチレンに関するMark-Houwink係数 [WilliamsおよびWordが「Journal of Polymer Science」、Polymer Letters、6巻 (621) 1968の中で記述している如き] を用いて、相当するポリエチレンの分子量を測定する。上記方程式において $a = 0.4316$ および $b = 1.0$ である。以下の式: $M_w = \sum w_i * M_i$ [式中、 w_i および M_i は、GPCカラムから溶

離して来る i 番目の画分が示す、それぞれの重量および分子量である] に従う通常様式で、重量平均分子量 M_w を計算する。

この均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類の M_w/M_n を方程式： $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$ で定義する。好適には、この M_w/M_n は 1.5 から 2.5、特に約 2 である。

しかしながら、この均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類では、低い分子量分布値（即ち 1.5 から 2.5 の M_w/M_n ）を維持させながら長鎖分枝数の組み込み度合によりいろいろな I_{10}/I_2 比を持たせることができる。

プロセッシング・インデックス (Processing Index) の測定

気体押し出しレオメーター (gas extrusion rheo

meter) (GER) を用いて流動学的プロセッシング・インデックス (PI) の測定を行う。この GER は、「Polym. Eng. Sci.」、17 巻、No. 11、770 頁 (1977) の中で M. Shida、R. N. Shroff および L. V. Cancio が記述していると共に、Van Nostrand Reinhold Co. が出版している John Dealy 著「Rheometers for Molten Plastics」、(1982) の 97-99 頁に記述されている。入り口角度が 180° で直径が 0.0296 インチ (0.75 mm) の 20:1 L/D ダイスを用い、2500 psi (17.3 MPa) の窒素圧下 190℃ の温度でこのプロセッシング・インデックスの測定を行う。下記の方程式：

$PI = 2.15 \times 10^6 \text{ダイン/cm}^2 / (1000 \times \text{せん断速度})$ から GER プロセッシング・インデックスをミリポイズ単位で計算するが、ここで、 $2.15 \times 10^6 \text{ダイン/cm}^2$ は 2500 psi (17.2 MPa) におけるせん断応力であり、そしてこのせん断速度は、下記の式： $32Q' / (60 \text{秒/分})$ (0.745) (直径 $\times 2.54 \text{cm/インチ}$)³

[式中、

Q' は押し出し速度 (g/分) であり、

0.745は、ポリエチレンの溶融密度 (g/cm^3) であり、そして直径は、キャピラリーのオリフィス直径 (インチ) である]

で表される、壁の所のせん断速度である。このPIは、 2.15×10^6 ダイン/ cm^2 の見掛けせん断応力で測定した材料の見掛け粘度である。

本明細書で開示する均一に分枝していて実質的に線状であるエチレン

ポリマー類の場合のPIは、ほぼ同じ I_2 と M_w/M_n において、比較の均一に分枝しているか或は不均一に分枝している線状エチレンポリマーが示すPIの70%に等しいか或はそれ以下である。

メルトフラクチャー現象を識別する目的で、見掛けせん断速度に対する見掛けせん断応力のプロットを用いる。Ramamurthy [Journal of Rheology]、30(2)、337-357、1986に従い、特定の臨界流量以上で観察される押出し物の不規則さは、幅広い意味で2つの主要な型に分類分けされ得る、即ち表面メルトフラクチャーとグロスメルトフラクチャーとに分類分けされ得る。

表面メルトフラクチャーは、明らかに安定した流れ条件下で起こり、そしてその詳細な範囲は、鏡面光沢の損失から、よりひどい「鮫肌」形態に至る。本開示では、押出し物の表面粗さが40x倍率でのみ検出可能になる、押出し物の光沢が失われ始める時であるとして、表面メルトフラクチャーが起こり始める時を特徴づける。この均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類の場合の表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度は、ほぼ同じ I_2 と M_w/M_n を有する均一に分枝している線状エチレンポリマーの表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度より、少なくとも50%大きい。

グロスメルトフラクチャーは、不安定な流れ条件下で起こり、そしてその詳細な範囲は規則正しい歪み(粗い部分と滑らかな部分が交互に現れる、螺旋状など)から不規則な歪みに至る。商業的受け入れに関して(例えばブローンフィルム製品などで)、表面の欠陥は、存在していたとしても最小限でなくてはならない。本明細書では、GERで押出した押出し物が示す表面粗さおよび構造の変化を基準にして、表面メルトフ

ラクチャーが起こり始める時 (OSMF) およびグロスマルトフラクチャーが起こり始める時 (OGMF) の臨界せん断速度を用いることにする。

拘束幾何触媒

この弾性繊維の製造で用いる均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類の重合で使用するに適切な拘束幾何触媒 (constrained geometry catalysts) には、好適には、1990年7月3日付けで提出した米国特許出願連続番号545,403、1991年9月12日付けで提出した米国特許出願連続番号758,654、1991年9月12日付けで提出した米国特許出願連続番号758,660および1991年6月24日付けで提出した米国特許出願連続番号720,041の中に開示されている如き拘束幾何触媒が含まれる。

重合

本発明の繊維の製造で使用する均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類が示す改良された熔融弾性および加工性は、この製造方法の結果であると考えている。このポリマー類は、反応槽を少なくとも1基用いた連続 (バッチ式とは対照的に) 制御重合方法で製造可能であるが、これはまた、反応槽を多数用いることでも製造可能である (例えば米国特許第3,914,342号 (Mitchell) の中に記述されている如き多反応槽配置を用いることなどで)。この多反応槽は直列または並列で運転可能であり、この反応槽の少なくとも1つの中で少なくとも1種の拘束幾何触媒を所望特性のエチレンポリマー類が生じるに十分な重合温度と圧力で用いる。本方法の好適な態様に従い、このポリマー類の製造をバッチ方法とは対照的に連続方法で行う。拘束

幾何触媒技術を用いた時の重合温度は好適には20℃から250℃である。高い I_{10}/I_2 比 (例えば約7またはそれ以上、好適には少なくとも約8、特に少なくとも約9の I_{10}/I_2) を示す狭い分子量分布のポリマー (1.5 から 2.5 の M_w/M_n) が望まれている場合、上記反応槽内のエチレン濃度を好適にはこの反応槽内容物の約8重量%以下、特にこの反応槽内容物の約4重量%以下にする。好適には、この重合を溶液重合方法で実施する。本明細書に記述する新規なポ

リマー類の製造で M_w/M_n を比較的低く保持しながら I_{10}/I_2 を操作するのは、一般に、反応槽の温度および／またはエチレン濃度の関数である。エチレン濃度を低くしそして温度を高くすると一般に I_{10}/I_2 が高くなる。

本発明の弾性繊維の製造で用いる均一に分枝していて線状もしくは実質的に線状であるエチレンポリマー類を製造するに適した重合条件は、一般に、溶液重合方法で有効な条件であるが、本発明の出願はそれに限定されるものでない。また、適切な触媒および重合条件を用いることを条件としてスラリーおよび気相重合方法も有効であると考ええる。

本明細書で用いるに有効な均一に分枝している線状エチレンポリマー類の重合を行う1つの技術が米国特許第3,645,992号(E l s t o n)の中に開示されている。

本発明に従う連続重合は、一般に、チーグラ－・ナタ(Z i e g l e r - N a t t a)またはカミンスキー・シン(K a m i n s k y - S i n n)型重合反応の場合に従来技術でよく知られている条件、即ち大気圧から1000気圧(100MPa)の圧力下0から250℃の温度で達成され得る。

繊維および／または生地

本明細書で請求する繊維は弾性を示す。この言葉「弾性を示す」は、繊維を第一引張りおよび第四引張りで100%歪み(長さを2倍)に引張った後その繊維がそれを引張った長さの少なくとも約50%を回復することを意味している。弾性はまた、繊維が示す「永久歪み」を用いることでも記述可能である。永久歪みは弾性の逆である。繊維を特定点まで引き伸ばした後、これを解放してそれを引き伸ばす前の元の位置にし、そして次に再び引き伸ばす。この繊維が負荷を引き出し始める地点を永久歪み率点として選定する。

本明細書で用いる均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類の場合の永久歪み率は、密度が約 0.91 g/cm^3 以下の場合、その選択したポリマーの密度に相関関係を示す。図1および2を参照のこと。密度を低くすればするほど一般に永久歪みが小さくなる。約 0.90 g/cm^3 以下の密度を有する均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマーから作られる繊維

の場合の永久歪み率は、約50%に等しいか或はそれ以下である（即ち回復率は少なくとも約50%である）。

この新規な実質的に線状であるエチレンポリマー類を用いて多様なホモフィル（homofil）繊維を製造することができる。ホモフィル繊維は、単一領域（ドメイン）を有して他の異なるポリマー領域（2成分系繊維が有するような）を有していない繊維である。このようなホモフィル繊維にはステーブル繊維、スパンボンド繊維またはメルトブローン繊維（例えば米国特許第4,340,563号（Appel他）、米国特許第4,663,220号（Wisneski他）、米国特許第4,668,566号（Braun）または米国特許第4,322,0

27号（Reba）に開示されている如きシステムを用いた）およびゲル紡糸繊維（例えば米国特許第4,413,110号（Kavesh他）の中に開示されているシステム）が含まれる。ステーブル繊維は熔融紡糸可能である（即ちこれらは追加的延伸を用いることなく直接押出し加工して最終繊維直径にすることができる）か、或はこれらを熔融紡糸して大きい直径を有する繊維を生じさせた後、通常の繊維延伸技術を用いて加熱延伸または冷延伸して所望の直径にすることができる。本明細書に開示する新規な弾性ステーブル繊維はまた結合用繊維としても使用可能であり、特にここでは、この新規な弾性繊維に、それを取り巻いているマトリックス繊維よりも低い融点を持たせる。結合用繊維の用途では、典型的に、この結合用繊維を他のマトリックス繊維と一緒にブレンドした後、この構造物全体に熱をかけ、ここで、この結合用繊維が熔融してその取り巻いているマトリックス繊維をつなぐ。この新規な弾性繊維を用いることで利益を受ける典型的なマトリックス繊維には、これらに限定するものでないが、ポリ（エチレンテフタレート）繊維、綿繊維、ナイロン繊維、ポリプロピレン繊維、他の不均一に分枝しているポリエチレン繊維、並びに線状のポリエチレンホモポリマー繊維などが含まれる。最終使用用途に応じてこのマトリックス繊維の直径を変化させることができる。

驚くべきことに、この均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマ

一類から作られる溶融紡糸繊維が示す回復率は、実施例39に示す如く、直径が上記溶融紡糸繊維の直径の2倍または3倍になるように繊維を溶融紡糸した後この繊維を冷延伸してそれと同じ直径になるようにした繊維が示す回復率とほぼ同じである。例えば、均一に分枝して

いて実質的に線状であるエチレン/1-オクテンコポリマー（約29.99 g/10分の I_2 、約0.87 g/cm³の密度、約7.2の I_{10}/I_2 ）から製造した、直径が約5.6デニール/フィラメントの繊維は、約11%の回復率を示す（100%歪みで引張りを4回行った後）。同じポリマーを溶融紡糸して直径が約16デニール/フィラメントの繊維を生じさせた後、直径が約8.1デニール/フィラメントになるように2:1の比率で延伸を受けさせた繊維も、約11%の回復率を示す（100%歪みで引張りを4回行った後）。同様に、同じポリマーを溶融紡糸して直径が約34デニール/フィラメントの繊維を生じさせた後、直径が約8.6デニール/フィラメントになるように4:1の比率で延伸を受けさせた繊維も、約10%の回復率を示す（100%歪みで引張りを4回行った後）。ここでの弾性は熱処理で無効になるような配向の結果ではないことから、後で熱暴露を受けさせてもその弾性性能を維持する能力を有する製品が得られる。

本明細書に開示する新規な弾性繊維の場合、この繊維の弾性に対する影響を驚くべきほど小さくしながら、この実質的に線状であるポリマーのメルトインデックスを幅広く変化させることができる。これにより、この繊維および生地の強度および収縮力をその弾性から独立させて変化させることができることから、生地および最終製品の設計に関する柔軟性をより高くすることが可能になる。例えば、繊維の直径ではなくポリマーのメルトインデックスを変化させることでこの繊維の収縮力を変化させることができ（メルトインデックスを低くすると収縮力が高くなる）、従ってその生地に必要とされる弾性/強度性能を持たせながら生地の「手触り」（即ち感触）の最適化をより良好に行うことが可能になる。

また、この新規な均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類

を用いて2成分系繊維を製造することも可能である。上記2成分系繊維の少なくとも一部をこの均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマーにする。例えば、殻／コアの2成分系繊維（即ち殻がコアを同心円的に取り巻いている繊維）の場合、この均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマーをその殻またはコアのどちらかに存在させることができる。また、異なる均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類を同じ繊維における殻とコアとして独立させて使用することも可能であり、この場合、好適には両方の成分とも弾性を示し、そしてこの場合特に、殻成分の融点をコア成分の融点よりも低くする。他の種類の2成分系繊維も同様に本発明の範囲内であり、これには、サイドバイサイド（s i d e - b y - s i d e）繊維（例えば個々別々のポリマー領域を有する繊維であり、ここで、この均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマーでその繊維表面の少なくとも一部を構成させる）の如き構造物が含まれる。

この繊維の形状は制限されない。例えば典型的な繊維は円形の断面形状を有するが、時には異なる形状、例えばトリロバル（t r i l o b a l）形状またはフラット（即ち「リボン」様）形状などを繊維に持たせる。本明細書に開示する弾性繊維は繊維形状によって制限されない。

繊維の直径は多様な様式で測定および報告可能である。一般に、繊維当たりのデニールで繊維の直径を測定する。デニールは、繊維の長さ9000メートル当たりの繊維のグラム数として定義される織物用語である。モノフィラメントは、一般に、フィラメント当たりのデニールが15以上、通常30以上の押出し加工ストランドに適用される。小デニー

ルの繊維は一般に約15またはそれ以下のデニールを有する繊維に適用される。ミクロデニール（ミクロ繊維としても知られている）は一般に約100マイクロメートル以下の直径を有する繊維に適用される。本明細書に開示する新規な弾性繊維の場合、この繊維の弾性にほとんど影響を与えることなく直径を幅広く変化させることができる。しかしながら、仕上げ品の機能に適合させるようにこの繊維のデニールを調節することができ、それとして好適には、メルトブローンの場合

0.5から30デニール／フィラメント、スパンボンドの場合1から30デニール／フィラメント、そして連続巻きフィラメントの場合1から20,00デニール／フィラメントになるであろう。

上記新規繊維から作られる生地には織生地および不織生地の両方が含まれる。米国特許第3,485,706号(Evans)および米国特許第4,939,016号(Radwanski他)に開示されている如きスパンレースド(spunlaced)(または水力で絡ませた)生地を含む不織生地は多様な方法で製造可能であり、ステープル繊維を毛羽立てて熱で結合させることによるか、1回の連続操作で連続繊維のスパンボンディング(spunbonding)を行うことによるか、或は繊維をメルトブローン加工した後その結果として生じるウェブをカレンダー加工するか或は熱で接着させることで生地を生じさせることによって製造可能である。このような種々の不織生地製造技術は本分野の技術者によく知られており、本開示は個々の如何なる方法にも制限されない。上記繊維から製造される他の構造物もまた本発明の範囲内に包含され、これには例えばこの新規繊維と他の繊維(例えばポリ(エチレンテレフタレート)(PET)または綿など)とのブレンド物などが含ま

れる。

本明細書の請求の範囲で用いる如き言葉「から本質的に成る」は、この繊維および生地の製造で用いる均一に分枝していて実質的に線状であるエチレンポリマー類にこの繊維または生地の弾性に実質的な影響を与えない追加的材料を含有させることができることを意味する。そのような有効な非制限添加剤材料には顔料、抗酸化剤、安定剤、界面活性剤[例えば米国特許第4,486,552号(Niemann)、米国特許第4,578,414号(Sawyer他)または米国特許第4,835,194号(Bright他)に開示されている如き]が含まれる。

製造品

本明細書に開示する新規な弾性繊維および生地を用いて製造可能な製造品には、弾性を示す部分を持たせることが望まれている複合生地製品(例えばおむつな

ど)などが含まれる。例えば、おむつのずり落ちを防止するおむつのウエストバンド部分および漏れを防止するレッグバンド部分などで、弾性を示す部分が望まれている(米国特許第4,381,781号(Sciaraffa)に示されているように)。この弾性を示す部分は、しばしば、心地良さと信頼性を良好に組み合わせるための形状適合および/または固定システムをより良好にするに役立つ。本明細書に開示する新規な弾性繊維および生地を用いてまた弾性と通気性を組み合わせた構造物を製造することができる。

本明細書に開示する新規な弾性繊維および生地はまた米国特許第2,957,512号(Wade)に記述されている如き多様な構造物で使用可能である。例えば、この米国特許第'512号に記述されている構造物の層50(即ち弾性を示す構成要素)(特にここでは、弾性を示さ

ない材料を平らにし、ひだを付け、クレープ加工する(c r e p e d)などして弾性を示す構造物を生じさせている)をこの新規な弾性繊維および生地で置き換えることができる。溶融結合させるか或は接着剤を用いることで、この新規な弾性繊維および/または生地を弾性を示さない繊維、生地または他の構造物に取り付けることができる。この新規な弾性繊維および/または生地と弾性を示さない構成要素を用い、取り付ける前のその弾性を示さない構成要素(米国特許第'512号に記述されている如き)にひだを付け、取り付ける前にその弾性を示す構成要素を予め引き伸ばしておくか或は取り付けた後その弾性を示す構成要素を熱収縮させることによって、これらからギャザー付きまたはシャーリング付き弾性構造物を製造することができる。

本明細書に記述する新規な弾性繊維をспанレースド(または水力で絡ませる)方法で使用して新規な構造物を製造することも可能である。例えば、米国特許第4,801,482号(Goggans)に開示されている弾性シート(12)を、ここでは、本明細書に記述する新規な弾性繊維/生地を用いて製造することができる。

本明細書に記述する如き弾性を示す連続フィラメントはまた、反発弾性が高いことが望まれている織り用途でも使用可能である。

また、本明細書に開示する新規な弾性繊維および生地 of the じん性および収縮力は調節可能であり、このことから、必要ならば例えば米国特許第5, 196, 000 (Clear 他) に記述されているのと同じ衣服において、収縮力を変化させることに関して設計が柔軟になり得る。

米国特許第5, 037, 416号 (Allen 他) には、弾性を示すリボンを用いることによる形状適合性トップシートの利点が記述されて

いる (この米国特許第' 416号の部材19を参照)。この新規な弾性繊維はその米国特許第' 416の部材19が示す機能を果し得るか、或は所望の弾性が得られるような生地形態でこれを用いることも可能である。

非常に高い分子量を有する線状ポリエチレンまたはコポリマーポリエチレンが利用されている複合体でもまた、本明細書に開示する新規な弾性繊維を用いることで利益が得られる。例えば、この新規な弾性繊維は低い融点を有し (このポリマーの融点とこのポリマーの密度は本質的に線形関係にある)、その結果として、米国特許第4, 584, 347号 (Harpell 他) に記述されている如き非常に高い分子量を有するポリエチレン繊維 [例えば Allied Chemical が製造している Spectra (商標) 繊維] とこの新規な弾性繊維とのブレンド物の場合、この低融点の弾性繊維は、その高分子量のポリエチレン繊維を溶融させることなくその高分子量繊維をつなぎ、このようにしてその高分子量繊維が示す高い強度と一体性が保持される。

米国特許第4, 981, 747号 (Morman) において、逆溝切り (reversibly necked) 材料を含む複合弾性材料を形成している弾性シート122を本明細書に開示する新規な弾性繊維および/または生地で置き換えることができる。

この新規な弾性繊維をまた、米国特許第4, 879, 170号 (Radwanski) の図に参照符6で記述されている如きメルトブローン加工の弾性構成要素にしてもよい。この米国特許第' 170号には、一般に、弾性を示す共成形材料および製造方法が記述されている。

本明細書に開示する新規な弾性繊維および生地を用いてまた弾性パネ

ルを製造することも可能であり、このパネルは例えば米国特許第4, 940, 464号 (Van Gompel) の部材18、20、14および/または26などとして使用可能である。本明細書に記述する新規な弾性繊維および生地を用いてまた複合サイドパネルの弾性構成要素 (例えば米国特許第' 464号の層86) として使用することも可能である。

実験

直径が1インチ (2. 54 cm) であるギアポンプ送り方式の押し出し機を用いてポリマーの押し出し加工を行うことで繊維を製造した。このギアポンプにより、40ミクロメートル (平均孔サイズ) の平らな焼結金属フィルターと34個穴の紡糸口金が備わっているスピンプック (spin pack) の中を通して材料が押し出された。この紡糸口金に備わっている穴の直径は400ミクロメートルでありそしてランド長 (即ち長さ/直径またはL/D) は4/1であった。この紡糸口金の各穴を通して押し出されるポリマー量が1分当たり約0. 39グラムになるようにギアポンプを運転した。このポリマーの熔融温度は典型的に約204℃であったが、その紡糸するポリマーの分子量に応じて変化した。一般に、分子量が高くなればなるほど熔融温度が高くなった。この熔融紡糸繊維の冷却を補助する目的で急冷用空気 (室温 (約25℃) よりも若干高い温度) を用いた。この急冷用空気をその紡糸口金の直ぐ下に位置させ、そして繊維の線が押し出された時点でその繊維の線を交差させて空気を吹き付けた。この急冷用空気の流量を、その紡糸口金の下繊維領域に手を置いてもほとんど感じる事ができないほど低くした。直径が約6インチ (15. 24 cm) のゴデットロールの上に繊維を集めた。このゴデットロールの速度は調節可能であったが、本明細書に示す実験ではゴ

デットの速度を約1500回転/分にした。紡糸口金ダイスの下約3メートルの所にゴデットロールを位置させた。

クロスヘッドの上に小さいプラスチック製ジョーが備わっており (このジョーは約6gの重量を有する) そして500グラムのロードセルが備わっている Instron 引張り試験装置を用いて繊維の試験を行った。これらのジョーを1イ

ンチ (2.54 cm) 離してセットした。クロスヘッドの速度を5インチ/分 (12.7 cm/分) にセットした。試験では、この Instron ジョーに繊維を1本取り付けた。次に、この繊維を100パーセント歪みにまで引き伸ばし (即ちこれを更に1インチ (2.54 cm) 引き伸ばし)、ここでじん性を記録した。この繊維を元の Instron 設定に戻し (ここでも再びジョーを1インチ (2.54 cm) 離しておく)、そして再びこの繊維を引張った。この繊維が応力抵抗を示し始める地点で、その歪みを記録して永久歪み率を計算した。1つの実施例では、2回目に繊維を引張った時、この繊維は0.1インチ (0.25 cm) 移動するまで応力抵抗を示さなかった (即ち負荷を引き出さなかった)。従って、この永久歪み率は10%であると計算した、即ちこの繊維が応力抵抗を示し始める時の歪み%は10%であるとして計算した。この永久歪み率と100%との間の数値的差は弾性回復率として知られている。従って、10%の永久歪みを示す繊維は90%の弾性回復率を示すことになる。永久歪み率を記録した後、その繊維を100%歪みにまで引張ってじん性を記録した。この繊維を引張る過程を数回繰り返し、各々で永久歪み%を記録し、そして100%歪みじん性も同様に記録した。最後に、この繊維を破壊点にまで引張って極限破壊じん性と伸びを記録した。

実施例 1-19 および比較実施例 20-36

米国出願連続番号 07/776, 130 (今は米国特許第 5, 272, 236 号) および米国出願連続番号 07/939, 281 (今は米国特許第 5, 278, 272 号) の中に記述されている如き拘束幾何触媒系を用いた連続溶液重合方法で製造した弾性を示す実質的に線状であるエチレン/1-オクテンコポリマーを用いて実施例 1-19 の製造を行った。

実施例 1-19 で溶融紡糸した (即ちさらなる機械的延伸を行わない) 繊維に関する永久歪み率データを表 1 に要約する。各繊維を 100%歪みに5回引張り、その時点で、本開示の上に記述した如く永久歪み率を記録することによって、永久歪み率を得た。

表 1

実施例	I_2 (g/10分)	密度 (g/cm ³)	I_{10}/I_2	デニール (平均)	M_w/M_n	永久歪み* (%)	永久歪み** (%)
1	27.45	0.8975	6.3	4.1	2.23	39	47
2	27.12	0.8856	7.9	5	2.05	26	37
3	18.8	0.8653	7.5	5.8	2.06	23	31
4	17.18	0.8739	6.9	5.6	1.93	9	13
5	5.17	0.8732	10.4	5.5	1.9	12	17
6	5.46	0.873	7.5	6.7	2.08	7	12
7	87.72	0.8729	7.3	5.3	1.99	11	19
8	31.5	0.8727	7.3	5	2.13	16	23
9	10.87	0.8724	7.1	4.3	1.87	8	13
10	6.61	0.8719	7	5.3	1.92	8	12
11	27.64	0.8714	9.4	4.9	2.08	10	15
12	18.52	0.8713	7.9	5.3	2.18	11	16
13	9.96	0.871	7.7	4.9	2.12	8	12
14	0.81	0.8702	8.1	10,400	2.05	6	10
15	29.99	0.87	7.2	5.6	2.09	8	11
16	30	0.86	7.3	4.5	2.07	6	9
17	30	0.86	6.5	5.1	1.93	3	7
18	40.25	0.8548	7	4.9	1.88	6	9
19	35	0.85	NM	5	1.98	5	10

* 1回引張った後

** 4回引張った後

NM=測定せず

実施例1-19は全部容易に繊維に加工され、そしてこれらが示す永久歪みは比較実施例20-32よりも低かった（より高い反発弾性を示した）。低密度の実施例（ 0.88 g/cm^3 以下）が示す弾性特性は、単独か或は伝統的な非弾性ポリマー類（例えばポリプロピレンまたは不均一に分枝している線状エチレンポリマー類）との組み合わせのどちらかで現在用いられている比較実施例33-36に匹敵していた。

また、 0.90 g/cm^3 よりも高い密度を有する均一に分枝していて実質的に線状であるエチレン/1-オクテンコポリマー類もまた熔融紡糸して繊維を生

じさせ、比較実施例20-27において弾性特性に関して試験した。

比較実施例28-32は、通常の不均一に分枝しているエチレン/1-オクテンポリマー類[例えばDOWLEX (商標) ポリエチレンおよびASPUN (商標) 繊維グレード樹脂 (両方ともThe Dow Chemical Companyが製造している) など] を用いて溶融紡糸した繊維である。

比較実施例33はJPS Corpが製造している1組のゴム繊維/片である。

比較実施例34はLycra (商標) 繊維 (DuPontが製造している) である。

比較実施例35、36および37はHUGGIES (商標) PULL UPS (商標) おむつ (Kimberly Clark Corp. が製造している) から取り出した弾性構成要素である。弾性を示すサイドパネルからそのポリプロピレン生地を剥がして除去した後、個々の繊維が示す機能を模擬する目的で、このおむつに備わっている弾性を示す

サイドパネルから1組の薄片を切り取って比較実施例35として試験した。

このおむつに備わっているウエストバンドから取り出した弾性繊維は、ポリウレタンであるとして識別し (赤外により) 、そしてこれを比較実施例36として試験した。

その剥がした弾性サイドパネルから切り取った生地を比較実施例37と表示し、これの基本重量は約0.64-0.69グラム/平方インチであった。本繊維の試験で用いた方法に従って比較実施例37を試験し (但しここでは、1インチ (2.54 cm) x 1インチ (2.54 cm) 平方の生地片を用いた) 、これが第一引張り後に示す永久歪みは2%でありそして第四引張り後に示す永久歪みは約3%であった。

実施例1-19および比較実施例23-27のポリマーを用いて作成した、第一引張り後に繊維が示す永久歪み率に対するポリマー密度のプロットを、図1に示す。比較実施例20-22および比較実施例28-32の繊維で得られたデータを表2に要約する。

表 2

比較 実施例	I ₂ (g/10分)	密度 (g/cm ³)	I ₁₀ /I ₂	デニール (平均)	M _w /M _n	永久歪み* (%)	永久歪み** (%)
20	31.6	0.94	6	5.2	1.85	58	68
21	17.37	0.9208	6.6	4.8	2	53	60
22	26.67	0.9195	6.5	5.3	1.97	53	56
23	5.7	0.9096	8.1	4	2.24	66	71
24	17.09	0.9027	6.9	4	2.11	50	53
25	10.26	0.9025	7.1	4.4	2.11	57	60
26	28.13	0.9019	7	6	2.13	41	52
27	4.51	0.9015	7.4	5.3	2.15	57	64
28	17	0.95	6.5	4.8	2.63	61	70
29	34	0.9406	6.6	4.5	2.71	53	61
30	18	0.93	7	5.3	2.73	53	62
31	6	0.9124	7.6	4.2	3.47	54	64
32	3.8	0.8904	8.8	4.8	3.7	62	70
33	NA	NA	NA	2100	NA	5	8
34	NA	NA	NA	1900	NA	5	5
35	NA	NA	NA	NM	NA	2	4
36	NA	NA	NA	1000	NA	4	9

* 1回引張った後

** 4回引張った後

NA = 適用不可能

NM = 測定せず

実施例 38

実施例 15 で用いたポリマーをメルトブローン加工して、基本重量が約 0.51 グラム/平方インチ (0.08 g/cm²) の生地を生じさせた。この繊維の直径は約 20 ミクロンであった。1 インチ (2.54 cm) x 1 インチ (2.54 cm) 平方の生地片を用いる以外は繊維の実施例で記述した方法に従って、この生地の試験を行った。この生地は第一引張り後 6% の永久歪み率を示しそして第四引張り後 10% の永久歪み率を示し、このことは、本発明の新規な繊維は不織生地加工可能でありそしてこの生地もまた有益な弾性特性を有することを示

している。

実施例 3 9

実施例 1 5 で用いたポリマーを溶融紡糸して直径を約 1 6 デニール／フィラメントにした後、連続ゴデットロールの間で延伸比が 2 : 1 になるように機械的延伸を受けさせることにより、その直径を約 8 . 1 デニール／フィラメントにした。その結果として得られる繊維が 1 0 0 % 歪みで示す永久歪みは約 1 1 % であった（第四引張り後に測定）。この結果を実施例 1 5 の結果と比較することにより、この繊維の延伸はその結果として得られる繊維の弾性にほとんど（あったとしても）影響を与えないことがデータから分かる。

実施例 1 5 で用いたポリマーを溶融紡糸して直径を約 3 4 デニール／フィラメントにした後、連続ゴデットロールの間で延伸比が 4 : 1 になるように機械的延伸を受けさせることにより、その直径を約 8 . 6 デニール／フィラメントにした。その結果として得られる繊維が 1 0 0 % 歪みで示す永久歪みは約 1 0 % であった（第四引張り後に測定）。この結果を実施例 1 5 の結果と比較することにより、2 : 1 の延伸比を用いた

類似実験の時と同様に、この繊維の延伸はその結果として得られる繊維の弾性にほとんど（あったとしても）影響を与えないことがデータから分かる。

実施例 4 0

スパンポンド工程を模擬する目的で、エアガン（E n k a T e c n i c a が製造しているモデル L u f a n 2 0 0 / 4 9 0）を用い、実施例 1 5 で用いたポリマーの加工を行って直径が約 5 . 3 デニール／フィラメントの繊維を生じさせた。このエアガンの圧力を約 5 0 p s i （3 4 4 k P a）にした。紡糸中、繊維の破壊もエアガン粘着も観察されなかった。

実施例 4 1

実施例 4 1 では、実施例 2、3、8 および 2 4 と実施例 A および B で得られる紡糸性能データを要約する。このポリマー類各々に関するポンプ圧をそのポリマーのメルトインデックス（ I_2 ）、メルトフロー比（ I_{10}/I_2 ）および密度の関数として表 3 に挙げる。

表 3

実施例	I_2 (g/10分)	I_{10}/I_2	M_w/M_n	密 度 (g/cm ³)	ポンプ圧 psi (MPa)
24	17.1	7.1	2.11	0.9027	500(3.4)
3	18.8	7.5	2.06	0.885	410(2.8)
A	18	5.3	1.8	0.895	600(4.1)
2	27.1	7.9	2.05	0.886	380(2.6)
8	31.5	7.3	2.13	0.873	350(2.4)
B	35	5.6	2.05	0.882	400(2.8)

三井石油化学が製造している商標がTAFMER (商標) A2009

0である均一に分枝しているエチレン/ブテンコポリマーから実施例Aを製造した。

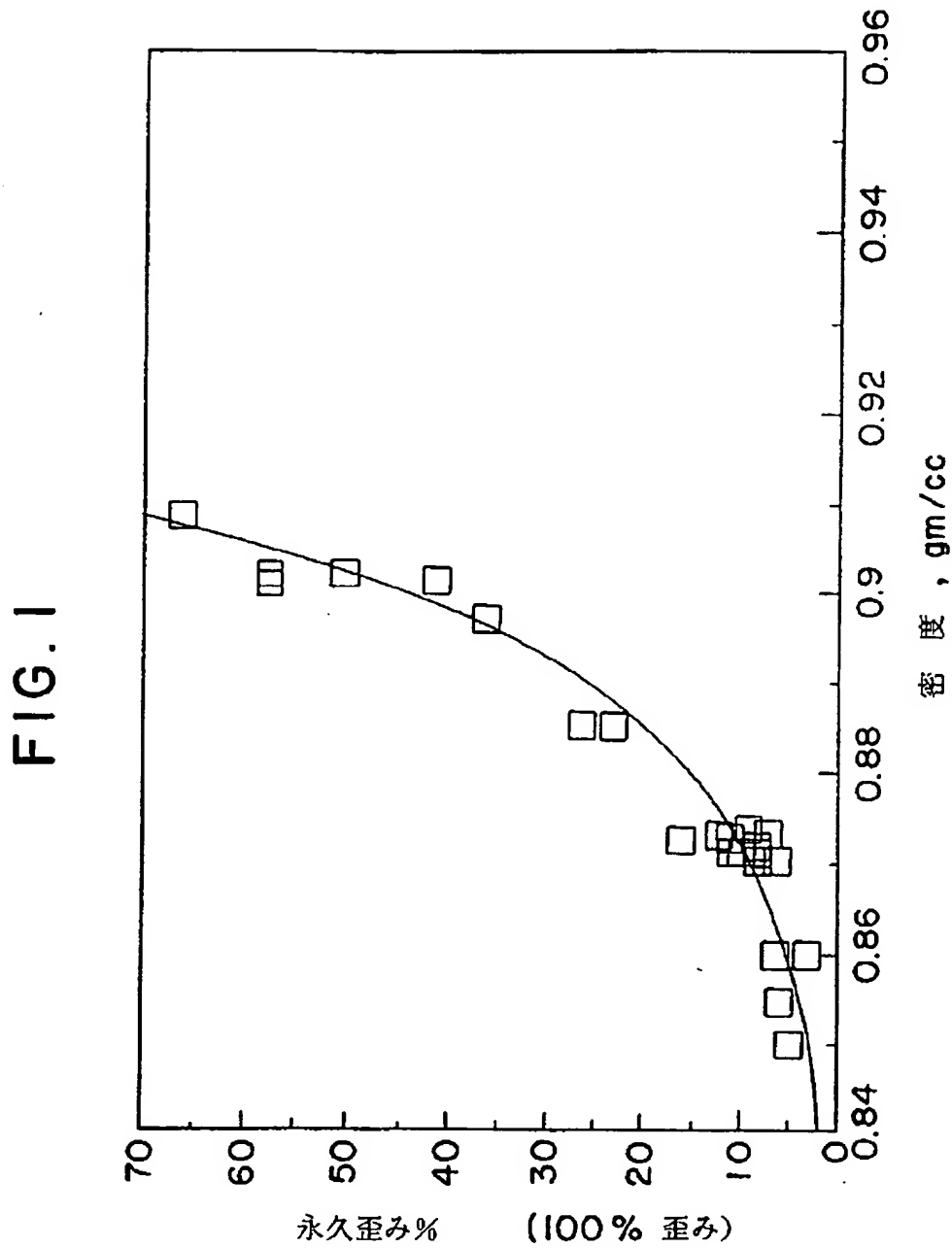
Exxon Chemical Corporationが製造している商標がEXACT (商標) 4023である均一に分枝しているエチレン/ブテンコポリマーから実施例Bを製造した。

このデータは、この実質的に線状であるエチレンポリマーの場合、分子量分布 (M_w/M_n) はほぼ同じままであるにも拘らず、その長鎖分枝度合を高くする (I_{10}/I_2 比が高くなることによって示される) につれてスピンプック (spin pack) の中をそのポリマーを通すに必要とされるポンプ圧が低くなることを示している。これらの実施例全部でポリマーは約0.39グラム/分/穴の割合でポンプ輸送された。

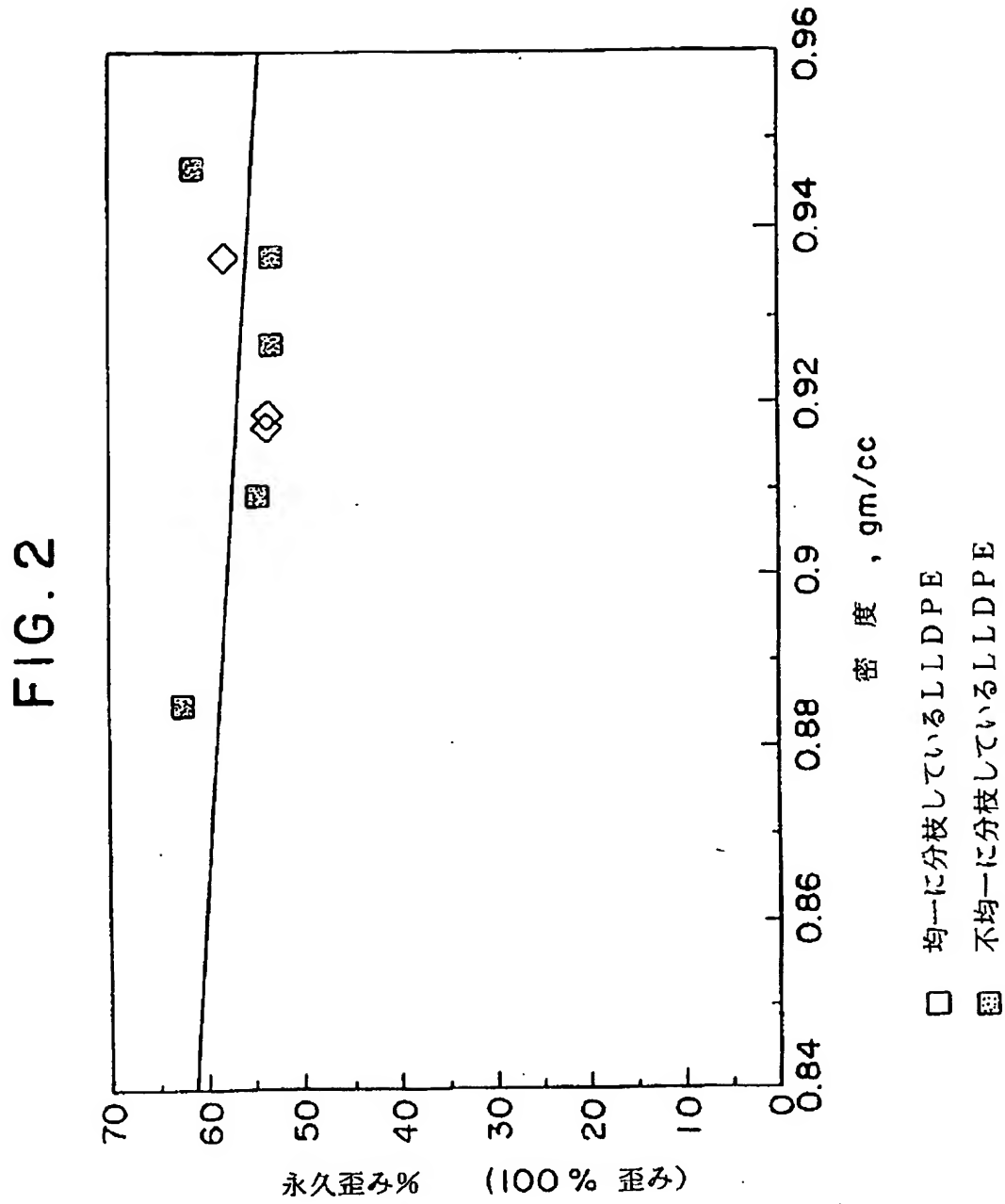
1991年8月27日付けで提出したUS SN 07/750,662 (今は米国特許第5,254,299号) に開示されているように、高せん断媒体 (または焼結金属フィルター) を用いるとポリエチレンの溶融紡糸が向上することが確認されている。しかしながら、スピンプックデザインは高圧に耐える必要がありそしてそのシールはしばしばそのような圧力に抵抗力を示し得ないことから、高せん断媒体の使用は必ずしも実用的でない可能性がある。従って、焼結金属フィルター (または同様な高せん断媒体) が含まれている紡糸システムでこの実質

的に線状であるエチレンポリマー類を用いると、より低い圧力条件下でも繊維を製造することができる。

【図 1】



【図2】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 94/03748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 D01F6/30		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 D01F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,Y	WO,A,93 08221 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 29 April 1993 see page 33, line 12 - line 28; claims 25,26 ---	1-10
P,Y	US.A,5 278 272 (SHIH-YAW LAI ET AL.) 11 January 1994 cited in the application see column 15, line 21 - line 45; claims 26-35 ---	1-10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9120, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A, AN 91-145614 & JP,A,3 082 816 (MITSUBISHI PETROCH KK) 8 April 1991 see abstract -----	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to underlain the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 July 1994		Date of mailing of the international search report - 4. 08. 94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5318 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Tarrida Torrell, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US 94/03748

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9308221	29-04-93	US-A- 5272236	21-12-93
		US-A- 5278272	11-01-94
		CA-A- 2120766	29-04-93
US-A-5278272	11-01-94	US-A- 5272236	21-12-93
		CA-A- 2120766	29-04-93
		WO-A- 9308221	29-04-93